

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-137774  
 (43)Date of publication of application : 25.06.1986

(51)Int.Cl. B41M 5/26  
 G03C 1/72  
 G11B 7/24

(21)Application number : 59-259077  
 (22)Date of filing : 10.12.1984

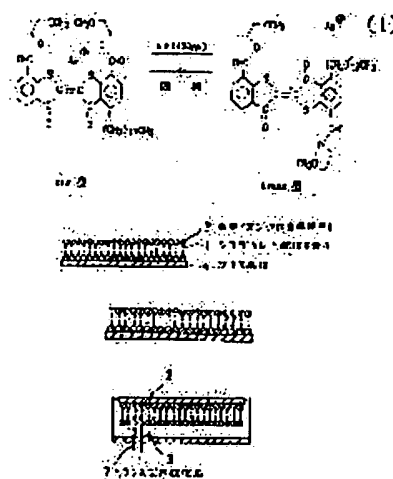
(71)Applicant : CANON INC  
 (72)Inventor : KAWADA HARUNORI  
 EGUCHI TAKESHI  
 TOMITA YOSHINORI  
 NAKAGIRI TAKASHI  
 NISHIMURA YUKIO  
 SAITO KENJI

## (54) RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a recording medium having high sensitivity and high resolution, by constituting the recording medium of a monomolecular film or a built-up film thereof of a metal chelate compound isomerized to liberate metal ions or metal atoms when being irradiated with light and a support for the film.

**CONSTITUTION:** The recording medium comprises, for example, a two-layer built-up film of chelate complex molecules consisting of cis-form chelate ligand molecules 1 and metal ions 3 provided on a glass base 4. The medium is immersed in a liquid phase contained in a container 6 having a transparent glass plate 6 as a bottom wall, and is irradiated with trans-form isomerizing light 7 such as UV rays and visible rays in a certain pattern to induce photo- isomerization of formula (I) at the irradiated parts, whereby rearrangement into trans-form chelate ligand molecules takes place, and metal ions 3 are liberated. When the recording medium thus having liberated the ions 3 is taken out and is dried, the reverse isomerization will not occur. Accordingly, the recording medium with information recorded therein can be obtained. The information thus recorded is read by irradiating the medium with light.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

17/17B  
Tsu

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭61-137774

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)6月25日  
B 41 M 5/26 7447-2H  
G 03 C 1/72 8205-2H  
G 11 B 7/24 A-8421-5D 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 記録媒体

⑯ 特 願 昭59-259077

⑰ 出 願 昭59(1984)12月10日

⑱ 発 明 者	河 田	春 紀	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	江 口	健	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	富 田	佳 紀	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	中 桐	幸 志	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	西 村	征 生	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	斉 藤	謙 治	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キヤノン株式会社			
⑳ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄			

明 細 書

1. 発明の名称

記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 光を当てると異性化し、金属イオン又は金属原子を放出する金属キレート化合物の単分子膜又はその黒積膜及びそれを担持する担体から成ることを特徴とする記録媒体。

(2) 光を当てると異性化し、金属イオン又は金属原子を放出するC=C結合を有する金属キレート化合物の単分子膜又はその黒積膜及びそれを担持する担体から成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

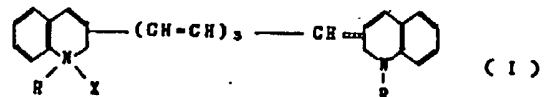
本発明は、キレート錯体の単分子膜、乃至単分子膜黒積膜の化学変化若しくは物理変化を利用して記録を行なう記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

従来、有機化合物を記録層とする記録媒体としては種々のものが知られている。

例えば、有機化合物を薄膜にして記録層として用いる光記録媒体については、例えば特開昭58-18848号公報、特開昭58-125248号公報にも開示されている。いずれも有機色素を記録層とし、レーザビームにより記録再生を行なうレーザ記録媒体に関するものである。特に、特開昭58-125248号公報に開示された媒体は、

一般式(Ⅰ)



で表わされるシアニン系色素の薄膜を記録層とするものである。一般式(Ⅰ)で表わされるシアニン系色素溶液を回転塗布機などを用いて、1000Å以下の厚さ、例えば約300Åの厚さにプラスチック基板上に塗布し薄膜を形成する。膜内の分子分布配向がランダムであると、光照射に伴って膜内で光の散乱が生じ、微視的にみた場合各光照射の

度に生ずる化学反応の度合が異なってくる。そこで記録媒体としては、膜内の分子分布、配向が一樣になっていることが望ましく、またできる限り膜厚が薄いことが、記録の高密度化のために要請される。しかしながら、塗布法による場合、膜厚においては300 Å程度が限界であり、膜内の分子分布、配向がランダムであることは解決しがたいことであった。

レジスト材料の一つとして光量子効率が大きく優れた解像力を有するものとして提案されていたジアセチレン化合物累積膜が、レジスト材料のみならず、薄膜電気-光学デバイス、電気-音響デバイス、圧・熱電デバイス等にも応用されることが、特開昭58-42228号公報、特開昭58-43220号公報などに示されている。

近時においては、ジアセチレン化合物累積膜の製造方法の改良について特開昭58-111028号公報に示されている。かかる発明にて製造された基板上のジアセチレン化合物累積膜は紫外線を照射することにより重合させてジアセチレン化合物重合体

簡単に作製することが困難なのに加えて、親水基、疎水基の導入に伴う光反応性の低下の恐れがあった。更には、非常に高度な高密度記録を行う際に重要となる、膜面内の分子配向の制御についても、極めて複雑な操作が要求される問題があった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、かかる従来例の欠点を解消し、1)各種の機能性膜を比較的簡単に作製する方法、2)その膜、機能性分子の持つ各種機能が、疎膜化した場合に於いても、損失若しくは低下されることなく発現する様に膜化する方法、更には、3)上記の疎膜化に於いて、特別な操作を行うことなしに、膜構成分子が膜面内方向に対して高度の秩序構造を持って配向される方法を経々検討した結果、本発明を成すに至った。又、かかる成膜法を用いて、高密度、高解像度の記録媒体を、容易にかつ高品質に提供できるに至った。

本発明の目的は、外因により分子単位での化学変化若しくは物理変化を起こす様な高密度記録媒

体を作り、或はマスキングして紫外線を照射し部分的に重合させ、未重合部分を除去して図形を作り、薄膜光学デバイスや集積回路素子として使用される。

しかし、これらはいずれもジアセチレン化合物に限るものであり、薄膜光学デバイスとして使用するとき、一度記録したものの消去の可能性については述べられていない。

一方、上述欠点を解決すべく、分子内に親水基、疎水基及び少なくとも1個の不飽和結合を有する1種類の光重合性モノマーの単分子膜又は単分子層累積膜を基板上に形成して記録層としたことを特徴とする、反復使用可能な光記録媒体が特開昭58-180832号の光記録媒体に示されている。

これらのジアセチレン化合物累積膜にしても、光重合性オレフィンモノマーの単分子膜若しくは単分子層累積膜にしても、光反応性化合物に親水基、疎水基を導入して、直接基板上に担持させる製法を採用している。従って、種々の機能性膜を

体を提供することにある。

また、この様な分子単位での高密度記録を行うのに際して重要な因子となる媒体面内での分子配向に関して、従来例よりも秀逸な媒体を提供することにある。更には、上述記録媒体を製造するに当って、比較的簡単な操作変更により、種々な性質を有する媒体を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕及び〔作用〕

本発明の上記目的は、以下の本発明によって達成される。

光を当てるとシス-トランス異性化し、金属イオン又は金属原子を放出する金属キレート化合物、例えばC=C結合を有する金属キレート化合物の単分子膜又はその累積膜及びそれを担持する担体から成ることを特徴とする記録媒体である。

本発明の記録層を構成する物質は分子内に親水性部位、疎水性部位、キレート配位子、シス-トランス異性化する部位をそれぞれ少なくとも一ヶ所有する分子から成る。かかる分子の単分子膜または単分子累積膜を担体上に形成することによ

第1表

り、本発明の記録媒体が形成される。親水性部位や、疎水性部位を形成し得る構成要素としては、一般に広く知られている各種の親水性や疎水性等々が挙げられる。キレート配位子は例えば水酸基、カルボニル基、エーテル基、カルボキシル基、エステル基、アミノ基、ニトリル基、チオアルコール基、イミノ基、スルホン基、スルフィニル基等の少なくとも2つ以上の基の導入によって形成される。

キレート配位子分子は一般式(1)～(5)で示される。尚、キレート配位子、長鎖アルキル基の置換部位は式に示した位置に限定されるものではない。又、一般式(1)～(5)において、

( $\text{L}$ ): キレート配位子

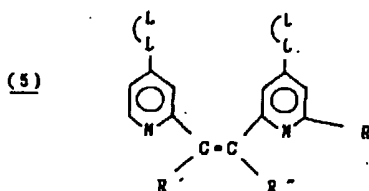
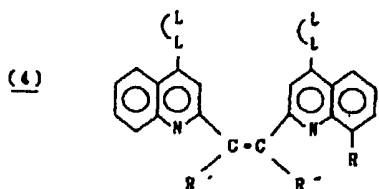
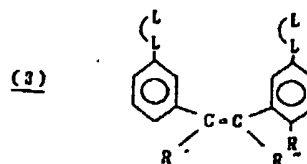
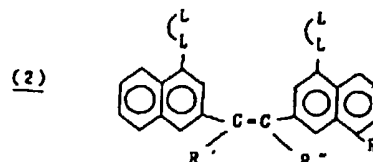
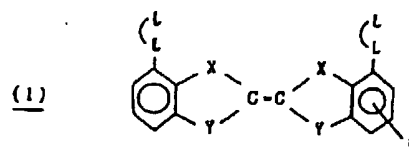
X: O, N, S, Se

Y:  $\text{CH}_2$ , C=O

R: 長鎖アルキル基

R', R'': H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_3$

を示す。



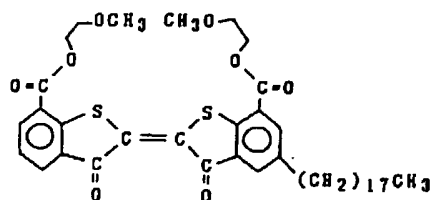
即ち、分子内に親水性部位及び疎水性部位を有するとは例えば上記の一般式において、疎水性部位とはアルキル鎖であり、親水性部位とはキレート配位子などそれ以外の部位を示す。疎水性部位に関して、これを導入する場合には、特に炭素原子数5～30の長鎖アルキル基が好ましい。

本発明に於いてキレート配位子分子の一例を具体的に示すと、下記の式(6)～(13)で示される化合物が挙げられる。但し、式(8)～(13)において、 $\phi$ :  $\text{C}_6\text{H}_5$ -

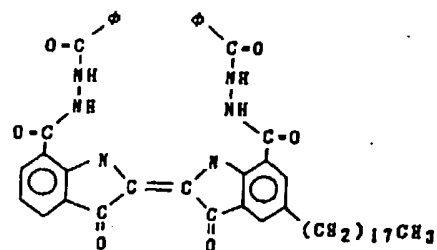
$\text{---}$ :  $\text{CH}_2\text{---CH}_2$  を示す。

第2表

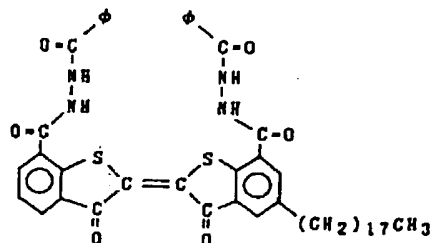
(6)



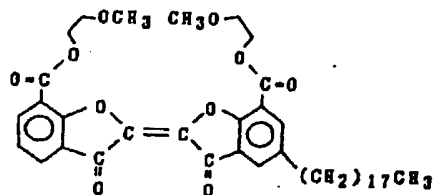
(9)



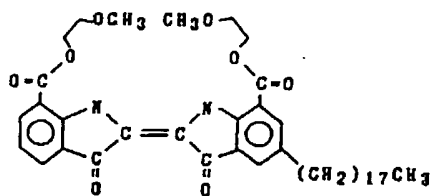
(7)



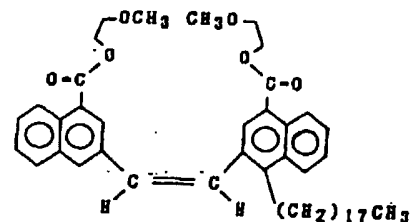
(10)



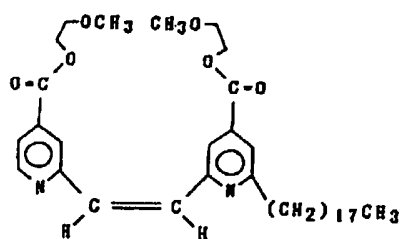
(8)



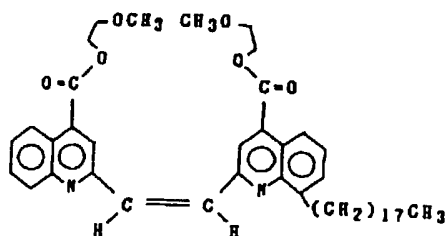
(11)



(12)



(13)



以上挙げた化合物はキレート配位子分子に親水性部位を導入した点を除けばそれ自体既知の化合物であり、又、長鎖アルキル基で修飾されていないキレート配位子分子が種々の金属イオンとキレート錯体形成する点も既知のものである。

これらキレート配位子分子とキレート錯体形成し得る金属イオンとしては一般にキレート配位子分子と配位結合をし得るものが望ましく、例えば  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{K}^+$  などが挙げられる。

このようなキレート配位子分子と金属イオンなどから成るキレート錯体の単分子膜または単分子累積膜を作成する方法としては、例えば I. Langmuir らの開発したラングミュア・ブロッジエツト法 (LB法) を用いる。LB法は、例えば分子内に親水基と疎水基を有する構造の分子において、両者のバランス (両親水性のバランス) が適度に保たれているとき、分子は水面上で親水基を下に向けて単分子の層になることを利用して単分子膜または単分子層の累積膜を作成する方法であ

る。水面上の単分子層は、二次元系の特徴をもつ。分子がまばらに散開しているときは、一分子当り面積  $A$  と表面圧  $\Pi$  との間に二次元理想気体の式、

$$\Pi A = k T$$

が成り立ち、“気体膜”となる。ここに、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。 $A$  を十分小さくすれば分子間相互作用が強まり二次元固体の“凝縮膜（または固体膜）”になる。凝縮膜はガラス基板などの種々の材質や形状を有する担体の表面へ一層ずつ移すことができる。この方法を用いて、本発明の金属イオンを包接するキレート配位子分子の単分子膜（これをキレート錯体分子膜と呼ぶことにする）、若しくはキレート錯体分子層累積膜の具体的な製法としては、例えば以下に示す方法を挙げることができる。

先ず、垂直浸漬法について成膜装置を用いて説明する。

第2図(a)及び(b)に示されるように、純水が収容された浅くて広い角型の水槽8の内側に、例

えばポリプロピレン製の棒9が水平に釣ってあり、液面17を仕切っている。棒9の内側には、例えばやはりポリプロピレン製の浮子10が浮かべられている。浮子10は、幅が棒9の内幅より僅かに短かい直方体で、図中左右方向に二次元ピストン運動可能なものとなっている。浮子10には、浮子10を図中右方に引受けるための重り11が滑車12を介して結び付けられている。また、浮子10上に固定された磁石13と、浮子10の上方で図中左右に移動可能で磁石13に接近すると互に反発し合う対磁石14とが設けられていて、これによって浮子10は図中左右への移動並びに停止が可能なものとなっている。このような重り11や一組の磁石13、14の代りに、回転モーターやプーリーを用いて直接浮子10を移動させるものもある。

棒9内の両側には、吸引パイプ15を介して吸引ポンプ（図示されていない）に接続された吸引ノズル18が並べられている。この吸引ノズル18は、単分子膜や単分子層累積膜内に不純物が混入してしまふのを防止するために、液面17上の不要になっ

た前工程の単分子膜等を迅速に除去するのに用いられるものである。尚、18は担体上下腕に取付けられて垂直に上下される担体である。

上記の成膜装置を用いて、まず金属イオンを水相中に溶解させ、目的とするキレート配位子分子を溶剤に溶解させる。キレート配位子分子溶液を水相上に展開させてキレート錯体を膜状に析出させる。

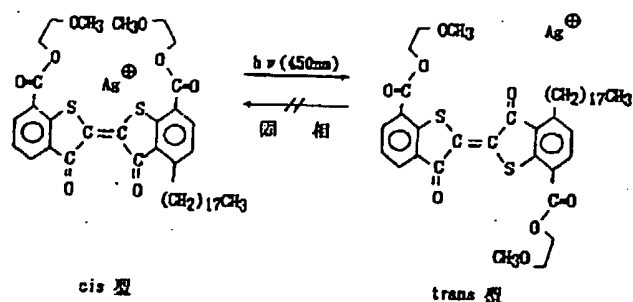
次にこの析出物が水相上を自由に拡散して広がりにすぎないように仕切板（または浮子）を設けて展開面積を制御して膜物質の集合状態を制御し、その集合状態に比例した表面圧  $\Pi$  を得る。この仕切板を動かして、展開面積を縮小して膜物質の集合状態を制御し、表面圧を徐々に上昇させ、累積膜の製造に適する表面圧  $\Pi$  を設定することができる。この表面圧を維持しながら静かに清浄な担体を垂直に上下させることによりキレート錯体分子膜が担体上に移しとられる。キレート錯体分子膜は以上で製造されるが、キレート錯体分子層累積膜は前記の操作を繰り返すことにより所望の累積

度のキレート錯体分子層累積膜が形成される。キレート錯体分子層を担体上に移すには、上述した垂直浸漬法の他、水平付着法、回転円筒法などの方法による。水平付着法は担体を水面に水平に接触させて移しとる方法で、回転円筒法は、円筒型の担体を水面上を回転させてキレート錯体分子層を担体表面に移しとる方法である。前述した垂直浸漬法では、表面が親水性である担体を水面を横切る方向に水中から引き上げるとキレート錯体分子の親水基が担体側に向いたキレート錯体分子層が担体上に形成される。前述のように担体を上下させると、各行程ごとに1枚ずつキレート錯体分子層が積み重なっていく。成膜分子の向きが引上げ行程と横渡行程で逆になるので、この方法によると各層間はキレート錯体分子の親水基と親水基、キレート錯体分子の疎水基と疎水基が向かい合うY型膜が形成される。それに対し、水平付着法は、担体を水面に水平に接触させて移しとる方法で、キレート錯体分子の疎水基が担体側に向いたキレート錯体分子層が担体上に形成される。

この方法では、置換しても、成膜分子の向きの変化はなく全ての層において、親水基が担体側に向けたX型膜が形成される。反対に全ての層において親水基が担体側に向けた置換膜はZ型膜と呼ばれる。

回転円筒法は、円筒型の担体を水面上を回転させて単分子層を担体表面に移しとる方法である。単分子層を担体上に移す方法は、これらに限定されるわけではなく、大面積担体を用いる時には、担体ロールから水相中に担体を出していく方法などもとり得る。また、前述した親水基、疎水基の担体への向きは原則であり、担体の表面処理等によって変えることもできる。

上述の方法によって担体上に形成されるキレート錯体分子膜及びキレート錯体分子層置換膜は高密度でしかも高度の秩序性を有しており、これらの膜で記録層を構成することによって、キレート錯体の機能に応じて光記録、熱的記録、電気的記録あるいは磁氣的記録等の可能な高密度で高解像度の記録機能を有する記録媒体を得ることができ



に示すように光異性化反応が起き、トランス型キレート配位子分子への転位が起り、金属イオン3の放出が行われる。次いで、第1図(d)の如く金属イオン3を放出した記録媒体を液相中から取り出し、乾燥すると逆異性化が起こることがない。このようにして第1図(e)に示す情報を記録した記録媒体を得ることができる。

記録された情報の読み取りは、光の照射によって行なう。即ち、キレート錯体の吸収波長とキレート配位子分子の吸収波長とは異なるため、吸収スペクトルの変化を読み取ることにより情報の

る。

次に本発明に係わる記録媒体におけるキレート配位子分子の光によるシス→トランス異性化による金属イオンの放出反応について説明する。

第1図(a)～(e)は本発明に係る記録媒体の1実施例を示す縦断面図である。尚、各図は模式図であり、具体的に分子の形状などを示すものではない。第1図(a)は本発明に係る記録媒体の1例を示し、シス型キレート配位子分子1と金属イオン(又は金属原子)3からなる2層に置換したキレート錯体分子膜をガラス基板4上に形成してなるものである。

第1図(b)に示すように底面が透明なガラス板6で形成された容器に収容された液相5中に前記記録媒体を浸漬した後、第1図(c)に示すように、あるパターンに従って、紫外線、可視光などの光異性化に必要なエネルギーを供給し得る光からなるトランス型異性化光7を照射すると照射部位において、式(1)

式(1)

再生が行なわれる。吸収波長の差は非常に大きいので、情報の再生時S/N比が優れている。また高密度、高秩序性を伴った膜であるので解像力に優れている。

#### [実施例]

以下に本発明の実施例を示して更に具体的に説明する。

式(8)～(13)で示される化合物は表2に示すものを使用した。

#### 実施例1

キレート配位子分子として式(8)のチオインジゴ誘導体をクロロホルムに $5 \times 10^{-3}$  M の濃度で溶かした後、pH5.2 硝酸銀濃度 $4 \times 10^{-4}$  M の水相上に展開させた。溶媒のクロロホルムを蒸発除去後550nmの光を照射しながら表面圧を30dyne/cmまで高めてキレート錯体を膜状に析出させた。この後表面圧を一定に保ちながら表面が十分に精淨で親水性となっているガラス基板を上下波数3.5cm/minにて水面を横切る方向に静かに上下させ、キレート錯体分子膜を基板上に移し取り、キ

レート錯体単分子膜及び5, 11, 15, 21, 25層に累積したキレート錯体分子膜を記録層とする光記録媒体を製造した。この累積行程において基板を水相から引き上げる都度30分間以上放置して、基板に付着している水分を蒸発除去した。なお成膜装置としては英国JOYCE社製のLangmuir-Trough (ラングミュアートラフ)を使用した。作成した光記録媒体を水溶液に浸し、パターンに従って450nm光を照射することによりシス-トランス異性化反応を行ない、情報を記録した。光記録媒体を液相から引き上げ、乾燥させた。分子オーダーの高密度記録が可能であった。記録の読み取りは820nmの吸収変化を測定することにより行なった。

#### 実施例2~8

キレート配位子分子として式(7)~(17)の化合物をそれぞれ $5 \times 10^{-3} M$ の濃度でクロロホルムに溶かした後、硝酸銀又はチオグリコール酸モリブデン塩 $4 \times 10^{-4} M$ の濃度の水相上に展開させた。溶液のクロロホルムを蒸発除去後、400nm~

850nmの間の適当な波長の光を照射しながら表面圧を30dyne/cmまで高めてキレート錯体を膜状に析出させた。

この後表面圧を一定に保ちながら表面が十分に待降で親水性となっているガラス基板を上下速度3.5cm/minにて水面を横切る方向に静かに上下させ、キレート錯体分子膜を基板上に移し取りキレート錯体単分子膜及び5, 11, 15, 21, 25層に累積したキレート錯体分子膜を記録層とする光記録媒体を製造した。この累積行程において基板を水相から引き上げる都度30分間以上放置して基板に付着している水分を蒸発除去した。なお成膜装置としては英国JOYCE社製のLangmuir-Trough (ラングミュアートラフ)を使用した。作成した光記録媒体を水溶液に浸し、パターンに従って、330nm~550nmの適当な波長の光を照射することによりシス-トランス異性化反応を行ない、情報を記録した。光記録媒体を液相から引き上げ乾燥させた。分子オーダーの高密度記録が可能であった。記録の読み取りは450~700nmの適当な波長

の吸収変化を読み取ることにより行なった。

#### 【発明の効果】

本発明の効果を以下に列挙する。

1. ラングミュア-プロジェット法を用いて高密度、高秩序性を有する単分子膜又は単分子累積膜を容易に作製できるのでS/N比が優れた高密度記録が可能である。
2. キレート配位子分子の異性化がほぼ定量的であるため記録安定性に富む。
3. 金属イオンの放出は液相中でのみ起こり、固相中では起こらないため、記録保持能力に優れている。

#### 4. 図面の簡単な説明

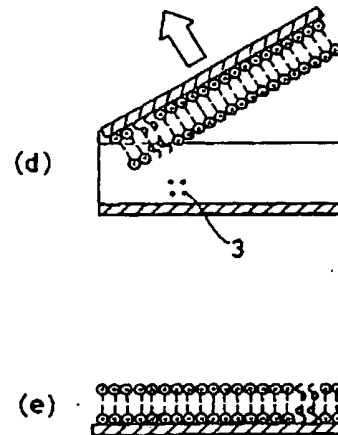
第1図(a)~(e)は本発明に係る記録媒体の実施例を示す縦断面図であり、各々(a)は本発明の記録媒体、(b)は液相浸漬過程、(c)は記録過程、(d)は液相中からの情報が記録された記録媒体の取り出し過程、(e)は情報が記録された本発明の記録媒体である。第2図(a)及び(b)は従来の成膜装置の一例を示す説明図である。

- 1...シス型キレート配位子分子
- 2...トランス型キレート配位子分子
- 3...金属イオン(又は金属原子)
- 4...ガラス基板
- 5...液相
- 6...ガラス板
- 7...トランス型異性化光
- 8...水槽
- 9...棒
- 10...浮子
- 11...重り
- 12...滑車
- 13...磁石
- 14...対磁石
- 15...吸引パイプ
- 16...吸引ノズル
- 17...液面
- 18...担体
- 19...担体上下腕

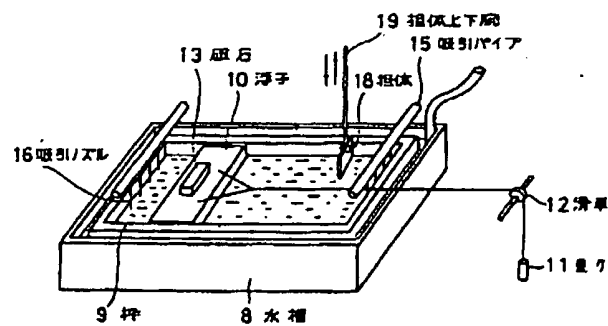


第 1 図

### —3 金属イオン(及び金属原子)



第 2 図 (a)



第 2 図 (b)

